

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-135857

(43)Date of publication of application : 16.05.2000

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B32B 27/40
B41J 2/01
C08L 33/24
C08L 71/02
C08L 75/08

(21)Application number : 10-310825

(22)Date of filing : 30.10.1998

(71)Applicant : DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD

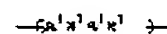
(72)Inventor : MATSUO KATSUAKI
TSUBAKI TAKAYUKI

(54) RESIN COMPOSITION FOR INK JET RECORDING SHEET, INK JET RECORDING SHEET, METHOD FOR INK JET RECORDING AND MANUFACTURE OF INK JET RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve ink absorbency when ink jet recorded and to eliminate ink stain by incorporating a water absorbable polymer compound represented by specific chemical formula as a main component and a cationic polymer compound represented by specific chemical formula.

SOLUTION: A cationic polymer compound containing 65 to 99 mol% of an ethylene structure unit represented by formula II (R2 is 1-4C alkyl group) and 1 to 5 mol% of an acrylamide structure unit represented by formula III (R3 is 2-8C alkylene group, R4 and R5 are each 1-4C alkyl group, R6 is 1-12C alkyl group, 1-12C arylalkyl group or 1-12C alicyclic alkyl group, and Xe is a halogen ion, CH2OSO3- or C2H5OSO3-) and having 1,000 to 50,000 of a weight-average molecular weight and linearly irregularly arranged is contained in a water absorbable polymer compound represented by formula I. Thus, ink absorbance when ink jet recorded can be improved and an ink stain can be eliminated.



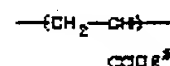
上記式(1)中、A¹は-(CH₂CH₂O)-と-(CF₂CH₂O)-とからなり、その付着基は



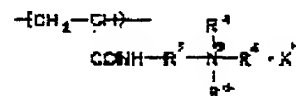
ただし、m,n,pは1以上の整数である。また、m,n,pはm,n,pより計算される重平均分子量が4000以上、かつ、nが3以上、かつ、m,n,pの合計が50以上となるように決定される。Yは炭素数2以上の炭化水素基である。そして、X¹は活性酸素基を含有する有機化合物の残基、R¹はジアルキルアミノ基である。



II



III



IV

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-135857
(P2000-135857A)

(43) 公開日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テロート* (参考)
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00	B 2 C 0 5 6
B 3 2 B 27/40		B 3 2 B 27/40	2 H 0 8 6
B 4 1 J 2/01		C 0 8 L 33/24	4 F 1 0 0
C 0 8 L 33/24		71/02	4 J 0 0 2
71/02		75/08	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-310825

(22) 出願日 平成10年10月30日 (1998. 10. 30)

(71) 出願人 000003506

第一工業製薬株式会社

京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

(72) 発明者 松尾 牟晶

京都府京都市下京区中堂寺壬生川町29-1

(72) 発明者 椿 隆幸

京都府京都市西京区桂西滝川町42-4-C

(74) 代理人 100065868

弁理士 角田 嘉宏 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録シート用樹脂組成物、インクジェット記録シート、インクジェット記録方法及びインクジェット記録シートの製造方法

(57) 【要約】

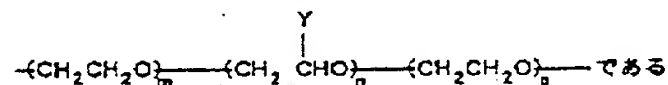
【課題】 インク吸収性と滲み抑制効果とを満足するインクジェット記録シート用樹脂組成物、インクジェット記録シート、インクジェット記録方法及びインクジェット記録シートの製造方法を提供すること。

【解決手段】 基材層と、この基材層に積層されたインク受理層とからインクジェット記録シートを構成する。このインク受理層は、下記化学式 (I) で表される吸水性高分子化合物 (1) を主成分とし、カチオン性高分子化合物 (2) を含有する。吸水性高分子化合物 (1) とカチオン性高分子化合物 (2) との重量混合比を、50/50以上99/1以下とする。インク受理層に、カチオン性又はノニオン性の活性剤 (3) を1重量%以上10重量%配合する。

【化11】



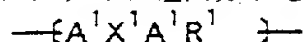
(上記式(I)中、A¹は $\text{---[CH}_2\text{CH}_2\text{O]---}$ と $\text{---[CH}_2\overset{\text{Y}}{\underset{|}{\text{CHO}}}\text{]---}$ とからなり、その付加形態が



(ただし、m,n,pは1以上の整数である。また、繰り返し数m,n,pより計算される重量比は $44(m+p)/(\text{炭素数4以上のアルキレンオキシドの分子量})$ $n=94/8\sim 80/20$ に設定され、また、各繰り返し単位m,pより計算される重量割合において、p/(m+p)が50重量%以上となるよう設定される。Yは炭素数2以上の炭化水素基である。)。そして、X¹は活性水素基を2個有する有機化合物の残基、R¹はジイソシアネート系化合物残基である。]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記化学式 (I) で表される吸水性高分子化合物 (1) を主成分とし、カチオン性高分子化合物



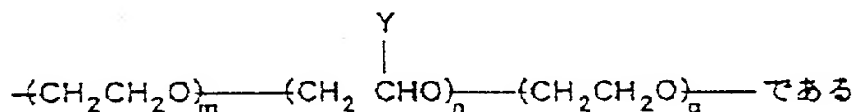
(2) を含有するインクジェット記録シート用樹脂組成物。

【化 1】

(I)

(上記式 (I) 中、 A^1 は $\text{—}\{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\}\text{—}$ と $\text{—}\{\text{CH}_2\overset{\text{Y}}{\underset{|}{\text{CHO}}}\}\text{—}$

とからなり、その付加形態が



(ただし、 m, n, p は 1 以上の整数である。また、繰り返し数 m, n, p より計算される重量比は $44(m+p)/(\text{炭素数 4 以上のアルキレンオキシドの分子量})$ $n=94/6\sim 80/20$ に設定され、また、各繰り返し単位 m, p より計算される重量割合において、 $p/(m+p)$ が 50 重量%以上となるよう設定される。 Y は炭素数 2 以上の炭化水素基である。)。そして、 X^1 は活性水素基を 2 個有する有機化合物の残基、 R^1 はジイソシアネート系化合物残基である。]

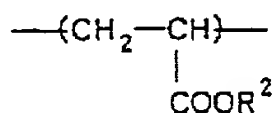
【請求項 2】 上記カチオン性高分子化合物 (2) が、下記化学式 (II) で表されるエチレン構造単位 65 モル%以上 99 モル%以下、下記化学式 (III) で表されるアクリレート構造単位 15 モル%以下及び下記化学式 (I V) で表されるアクリルアミド構造単位 1 モル%以上 3

5 モル%以下からなる、線状に不規則に配列した重量平均分子量が 1000 以上 50000 以下のカチオン性高分子化合物である請求項 1 に記載のインクジェット記録シート用樹脂組成物。

【化 2】

(II)

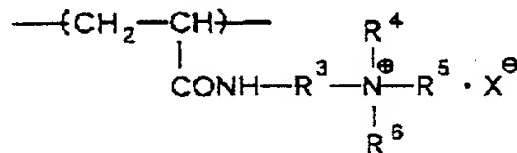
【化 3】



(III)

(式中、 R^2 は炭素数 1~4 のアルキル基を示す。)

【化 4】



(IV)

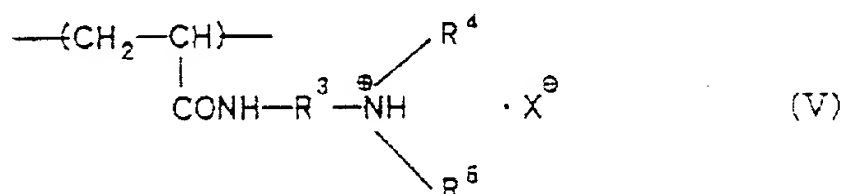
(式中、 R^3 は炭素数 2~8 のアルキレン基、 R^4 及び R^5 はそれぞれ炭素数 1~4 のアルキル基、 R^6 は炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 1~12 のアリールアルキル基又は炭素数 1~12 の脂環アルキル基、

X^{\ominus} はハロゲンイオン、 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ 又は $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$ を示す。)

【請求項 3】 上記カチオン性高分子化合物 (2) が、上記化学式 (II) で表されるエチレン構造単位 65 モル%以上 99 モル%以下、上記化学式 (III) で表されるアクリレート構造単位 15 モル%以下及び下記化学式 (V) で表されるアクリルアミド構造単位 1 モル%以上

35 モル%以下からなる、線状に不規則に配列した重量平均分子量が 1000 以上 50000 以下のカチオン性高分子化合物である請求項 1 に記載のインクジェット記録シート用樹脂組成物。

【化 5】



(式中、 R^3 は炭素数 2~8 のアルキレン基、 R^4 及び R^5 はそれぞれ炭素数 1~4 のアルキル基、 X^{\ominus} はハロゲンイオン、 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ 又は $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$ を示す。)

【請求項 4】 上記吸水性高分子化合物 (1) とカチオン性高分子化合物 (2) との重量混合比が、50/50 以上 99/1 以下である請求項 1 から 3 のいずれかに記載のインクジェット記録シート用樹脂組成物。

【請求項 5】 カチオン性又はノニオン性の活性剤 (3) をさらに含む請求項 1 から 4 のいずれかに記載のインクジェット記録シート用樹脂組成物。

【請求項 6】 上記カチオン性又はノニオン性の活性剤 (3) の配合量が 1 重量% 以上 10 重量% 以下である請求項 5 に記載のインクジェット記録シート用樹脂組成物。

【請求項 7】 基材層と、この基材層に積層されたインク受理層とを備えたインクジェット記録シートであって、

このインク受理層が、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の樹脂組成物からなることを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項 8】 請求項 7 に記載のインクジェット記録シートを用い、水溶性カラーインクの小滴を吐出してインク受理層に付着させる工程を含むインクジェット記録方法。

【請求項 9】 基材層を構成する樹脂組成物をシート状に押し出すとともに、請求項 1 から 6 のいずれかに記載のインクジェット記録シート用樹脂組成物をシート状に押し出して、両者を積層する工程を含むインクジェット記録シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録シート用樹脂組成物、インクジェット記録シート、インクジェット記録方法及びインクジェット記録シートの製造方法に関するものであり、特に水性インクを用いたインクジェット記録に好適なインクジェット記録シート用樹脂組成物、インクジェット記録シート、インクジェット記録方法及びインクジェット記録シートの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録は、騒音がなく、高速印字が可能であり、複数のノズルを使用することにより多色印刷を行うことができ、しかも低コストである

ことから、カラーコピー、コンピューター等の画像情報出力装置として急速に普及しつつある。このインクジェット記録用の媒体には、(1) インクの吸収速度が速いこと、(2) インクの乾燥が早いこと、(3) インク吸収時にドットが広がったりドットの周縁部がぼやけたりしないこと、(4) 印刷ムラが発生しにくいこと、(5) 異色間の印刷界面が鮮明であること、

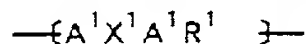
(6) 印刷後に長期間保存されても品質が安定であること、特に高湿度下でも滲み等の画像の変質が発生しにくいこと等の特性が要求される。

【0003】 従来より、インクジェット記録シートとして、水不溶性のフィルムを支持体としてインク吸収層に主として親水性ポリマーを積層したものが用いられている。これらの親水性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール変性体、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等の水溶性ポリマーが挙げられる。さらに、上記親水性ポリマーと吸水性樹脂との組み合わせを用いたものや、シリカ、アルミナ等の多孔質無機粉末を併用したインクジェット記録シートも提案されている。しかし、これらのインクジェット記録シートを用いて印刷した場合、インク吸収層に積層された水溶性樹脂が保存時に水分を吸収し、インクの滲みが発生してしまうという問題が指摘されている。

【0004】 かかる不都合を解消するため、インク吸収層にカチオン性物質を含有させ、このカチオン性物質と水性インクに用いられているアニオン系の染料との反応によりインクの滲みを防止するインクジェット記録シートが提案されている。しかしながら、このインクジェット記録シートでは、カチオン性物質が水溶性ポリマーとの相溶性に劣るため、このカチオン性物質がインク受理層の表面にブリードアウトしてしまうことがある。また、カチオン性物質に熱可塑性がないため、インクジェット記録シートを得るには溶液で塗布しなければならないという、製造上の制約も受けている。更に、カチオン性物質とインク成分であるアニオン系染料との反応物の定着性が不十分であり、結果的には滲み現象が防止できないこともある。その他、カチオン性物質とアニオン系染料との反応物が色調を変化させることも起こっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、種々の要求特性の全てを満足するインクジェット記録シートは未だ得られていないのが実状である。本発明はこの問題に鑑みてなされたものであり、種々の要求特性、特にインク吸収性と滲み抑制効果とを満足するインクジェット記録シート用樹脂組成物、インクジェット記録シート、インクジェット記録方法及びインクジェット記録シートの製造方法を提供することをその目的とするものである。



【0006】

【課題を解決するための手段】前述の目的を達成するためになされた発明は、下記化学式(I)で表される吸水性高分子化合物(1)を主成分とし、カチオン性高分子化合物(2)を含有するインクジェット記録シート用樹脂組成物、である(請求項1)。

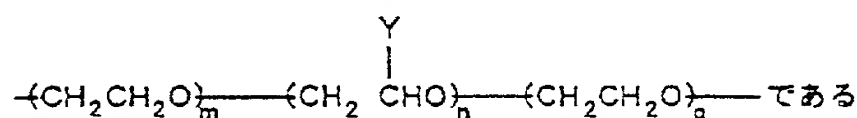
【0007】

【化6】

(I)

〔上記式(I)中、 A^1 は $\text{---(CH}_2\text{CH}_2\text{O)---}$ と $\text{---(CH}_2\overset{\text{Y}}{\underset{|}{\text{CHO)}}}\text{---}$

とからなり、その付加形態が

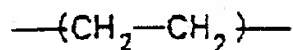


(ただし、 m, n, p は1以上の整数である。また、繰返し数 m, n, p より計算される重量比は $44(m+p)/(\text{炭素数4以上のアルキレンオキシドの分子量})$ $n=94/6\sim 80/20$ に設定され、また、各繰返し単位 m, p より計算される重量割合において、 $p/(m+p)$ が50重量%以上となるよう設定される。 Y は炭素数2以上の炭化水素基である。)。そして、 X^1 は活性水素基を2個有する有機化合物の残基、 R^1 はジイソシアネート系化合物残基である。]

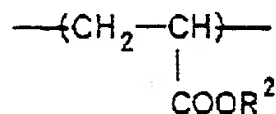
【0008】この発明にかかるインクジェット記録シート用樹脂組成物では、上記化学式(I)で表される吸水性高分子化合物(1)を主成分とし、これにカチオン性高分子化合物(2)が相溶されているので、優れたインク吸収性を維持しつつ、高湿度下で保存した際の滲みを抑制することができる。

【0009】この発明において、カチオン性高分子化合物(2)として、下記の(a)若しくは(b)の単独又は混合物を用いれば、これらが吸水性高分子化合物

(1)との親和性に優れるのでインク受理層表面にブリードアウトすることがなく、しかもアニオン系染料との



【0012】



(式中、 R^2 は炭素数1~4のアルキル基を示す。)

【0013】

反応による色調の変化が防止される(請求項2、3)。

【0010】(a)下記化学式(II)で表されるエチレン構造単位65モル%以上99モル%以下、下記化学式(III)で表されるアクリレート構造単位15モル%以下及び下記化学式(IV)で表されるアクリルアミド構造単位1モル%以上35モル%以下からなる、線状に不規則に配列した重量平均分子量が1000以上50000以下のカチオン性高分子化合物

【0011】

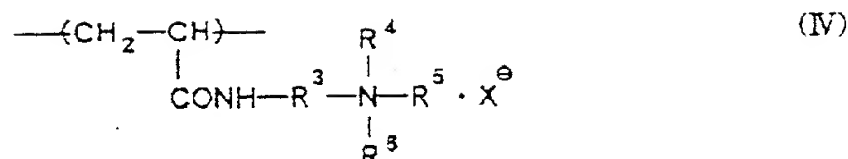
【化7】

(II)

【化8】

(III)

【化9】



(式中、 R^3 は炭素数 2~8 のアルキレン基、 R^4 及び R^5 はそれぞれ炭素数 1~4 のアルキル基、 R^6 は炭素数 1~12 のアルキル基、炭素数 1~12 のアリーラルアルキル基又は炭素数 1~12 の脂環アルキル基、

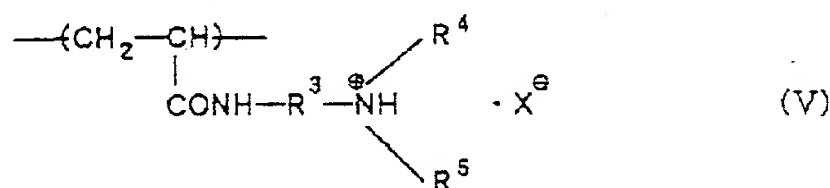
X^\ominus はハロゲンイオン、 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ 又は $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$ を示す。)

【0014】 (b) 上記化学式 (II) で表されるエチレン構造単位 65 モル%以上 99 モル%以下、上記化学式 (III) で表されるアクリレート構造単位 15 モル%以下及び下記化学式 (V) で表されるアクリルアミド構造単位 1 モル%以上 35 モル%以下からなる、線状に不規則

に配列した重量平均分子量が 1000 以上 50000 以下のカチオン性高分子化合物

【0015】

【化10】



(式中、 R^3 は炭素数 2~8 のアルキレン基、 R^4 及び R^5 はそれぞれ炭素数 1~4 のアルキル基、 X^\ominus はハロゲンイオン、 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ 又は $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$ を示す。)

【0016】 上記 (a) 及び (b) のカチオン性高分子化合物 (2) では、上記化学式 (III) で表されるアクリレート構造単位が含まれるのが好ましいが、必ずしも含まれる必要はない。従って、このアクリレート構造単位のモル分率は上限 (15 モル%) のみを規定しており、下限については特に規定していない。

【0017】 これらの発明において、吸水性高分子化合物 (1) とカチオン性高分子化合物 (2) との重量混合比を、50/50 以上 99/1 以下とすれば、インク吸収性と滲み抑制効果とをよりバランスよく発現させることができる (請求項 4)。

【0018】 これらの発明において、カチオン性またはノニオン性の活性剤 (3) を配合すれば、高湿度下で保存した際の滲みをよりよく抑制することができる (請求項 5)。活性剤 (3) の配合量は、1 重量%以上 10 重量%以下が好ましい (請求項 6)。

【0019】 これらのインクジェット記録シート用樹脂組成物を用いたインク受理層を基材層と積層してインクジェット記録シートを構成し (請求項 7)、水溶性カラーインクの小滴を吐出してインク受理層に付着させてインクジェット記録を行えば (請求項 8)、鮮明で、かつ高湿度下で保存した際の滲みの少ない像を得ることができる。

【0020】 このインクジェット記録シートは、基材層

を構成する樹脂組成物をシート状に押し出すとともに、上記本発明のインクジェット記録シート用樹脂組成物をシート状に押し出して、両者を積層することにより、簡便に得ることができる (請求項 9)。

【0021】

【発明の実施の形態】 本発明にかかるインクジェット記録シートの最大の特徴は、インク受理層が上記化学式 (I) で表される吸水性高分子化合物 (1) を主成分としている点にある。ここで「吸水性高分子化合物 (1) を主成分とする」とは、吸水性高分子化合物 (1) が主要ポリマーであることを意味する。具体的には、インク受理層に占める吸水性高分子化合物 (1) の率を 50 重量%以上とするのが好ましい。

【0022】 上記化学式 (I) において A で表される部分は、繰り返し数 m で表されるエチレンオキシド鎖と、繰り返し数 p で表されるエチレンオキシド鎖とが、繰り返し数 n で表される炭素数 4 以上のアルキレンオキシド鎖を挟んで両末端に位置するような形態をとる。上記繰り返し数 n で表される炭素数 4 以上のアルキレンオキシド鎖としては、例えば、ブチレンオキシドに起因するブチレンオキシド鎖と、炭素数 12 以上の α -オレフィンオキシドに起因する炭素数 12 以上の α -オレフィンオキシド鎖とが挙げられる。すなわち、上記化学式 (I) において、繰り返し数 n がブチレンオキシドに起因する

ブチレンオキシド鎖の場合、Yはエチル基となる。また、繰返し数nが炭素数12以上の α -オレフィンオキシドに起因する炭素数12以上の α -オレフィンオキシド鎖の場合、Yは炭素数10以上の炭化水素基となる。なお、 α -オレフィンオキシド鎖の場合、起因となる炭素数12以上の α -オレフィンオキシドは、炭素数12以上のアルキレン基を有するエポキシド化合物であれば特に限定されるものではなく、より好ましくは炭素数12から炭素数30の範囲のアルキレン基を有するエポキシド化合物である。このような α -オレフィンオキシドは、単独でまたは2種以上併せて混合した混合物として使用される。

【0023】繰返し数nで表されるアルキレンオキシド鎖がブチレンオキシド鎖の場合、繰返し数mおよびpで表される二つのエチレンオキシド鎖は、上記化学式(I)においてAで表される部分中80重量%以上90重量%以下、好ましくは82重量%以上87重量%以下存在するように設定される。また、繰返し数nで表されるアルキレンオキシド鎖が炭素数12以上の α -オレフィンオキシド鎖の場合、繰返し数m及びpで表される二つのエチレンオキシド鎖は、上記化学式(I)においてAで表される部分中90重量%以上94重量%以下、好ましくは92重量%以上94重量%以下存在するように設定される。すなわち、上記化学式(I)のAで表される部分において、下記式 $(44 \cdot (m+p)) / ((\text{炭素数4以上のアルキレンオキシドの分子量}) \cdot n)$ にて算出される値は、 $80/20$ 以上 $94/6$ 以下の範囲に設定される。なお、ここで44はエチレンオキシドの分子量である。

【0024】繰返し数m及びpで表される二つのエチレンオキシド鎖の割合が上記範囲未満であると、インクジェット記録シートのインク吸収性が低下してしまうことがある。逆に、この割合が上記範囲を超えると、高温下での保存時に水分を吸収してインクの滲みが発生してしまうことがある。

【0025】上記化学式(I)のAで表される部分において、 $p / (m+p)$ で算出される値、すなわち二つのエチレンオキシド鎖(繰返し数m及びpの部分)の合計量中繰返し数pの部分が占める割合は、50%以上に設定される必要があり、特に60%以上80%以下に設定されるのが好ましい。これにより、後述するジイソシアネート系化合物 R^1 とのウレタン化反応が容易となる。

【0026】上記化学式(I)において X^1 で表される部分は、活性水素基を2個有する有機化合物の残基である。活性水素基を2個有する有機化合物としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、ポリテトラメチレ

ングリコール、シクロヘキサ-1,4-ジメタノール等の脂環式ジオール、ブチルアミン、ラウリルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン等のアミン類等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上併せて用いられる。

【0027】上記化学式(I)において R^1 で表される部分は、ジイソシアネート系化合物残基である。適用できるジイソシアネート系化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフタリレンジイソシアネート(NDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)などが挙げられる。これらは単独でまたは2種以上併せて用いられる。

【0028】この化学式(I)で表される吸水性高分子化合物(1)を用いることにより、インク受理層にインク吸収性を付与することができる。また、この吸水性高分子化合物(1)は熱可塑性を有するためシート状に成形することができ、押出等によってインクジェット記録シートを製造することが可能となる。

【0029】ここで、上記化学式(I)で表される吸水性高分子化合物(1)の製造方法の一例について説明する。まず、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の苛性アルカリを触媒として、約90~200℃の温度で、活性水素基を2個有する有機化合物にエチレンオキシドを付加重合させる。ついで、これに炭素数4以上のアルキレンオキシドを付加重合させ、さらにエチレンオキシドを付加重合させる。すなわち、活性水素基を2個有する有機化合物にエチレンオキシド、ブチレンオキシド又は炭素数12以上の α -オレフィンオキシド、エチレンオキシドの順でブロックで付加重合させる。なお、この段階で得られるポリアルキレンオキシド化合物は、重量平均分子量が5000以上30000以下、特に10000以上30000以下とされるのが好ましい。重量平均分子量が上記範囲未満であると、インク受理層の成形性が低下してしまうことがある。逆に、重量平均分子量が上記範囲を超えると、アルキレンオキシド付加反応での反応速度が著しく低下してしまうことがある。次に、このポリアルキレンオキシド化合物に、ジイソシアネート系化合物を添加する。そして、昇温して80~150℃の加熱下において、ウレタン化反応を行う。この間の反応時間は、通常30分~3時間である。こうして、吸水性高分子化合物(1)を得る。このウレタン化反応に際しては、ジブチルチンジラウレートなどの触媒を使用してもよい。

【0030】なお、ポリアルキレンオキシド化合物にジイソシアネート系化合物を添加する場合の両者の配合割合は、当量比で、1/1から1/0.8の範囲に設定す

ることが好ましい。より好ましくは、1/1から1/0.9である。

【0031】このようにして得られる吸水性高分子化合物(1)は、重量平均分子量を15000以上30000以下の範囲に設定することが好ましく、50000以上200000以下の範囲に設定するのが特に好ましい。なお、得られる吸水性高分子化合物(1)の重量平均分子量をその製造時に使用されるポリアルキレンオキシド化合物の重量平均分子量で除算した値は、3以上が好ましく、3以上21以下がより好ましく、5以上21以下がさらに好ましい。

【0032】本発明にかかるインクジェット記録シートの他の特徴は、インク受理層がカチオン性高分子化合物(2)を含有する点にある。カチオン性高分子化合物(2)は水性インクに一般的に用いられているアニオン系の染料と反応するので、これによりインクの滲みが防止される。また、カチオン性高分子化合物(2)は高分子であるが故に、インク受理層の表面にブリードアウトすることがない。なお、ここでカチオン性高分子化合物(2)とは、重量平均分子量が1000以上、好ましくは5000以上のカチオン性物質を意味する。

【0033】カチオン性高分子化合物(2)の配合量は、吸水性高分子化合物(1)とカチオン性高分子化合物(2)との重量混合比において50/50以上99/1以下とするのが好ましく、65/35以上90/10以下とするのがより好ましい。カチオン性高分子化合物(2)の配合量が上記範囲未満であると、インクジェット記録シートが高湿度下で保存された場合に水分を吸収し、インクの滲みが発生してしまうことがある。逆に、配合量が上記範囲を超えると、インク受理層のインク吸収性が低下してしまうことがある。

【0034】好適に用いられるカチオン性高分子化合物(2)としては、(a)上記化学式(II)で表されるエチレン構造単位65モル%以上99モル%以下、上記化学式(III)で表されるアクリレート構造単位15モル%以下及び上記化学式(IV)で表されるアクリルアミド構造単位1モル%以上35モル%以下からなる、線状に不規則に配列した重量平均分子量が1000以上50000以下のカチオン性高分子化合物及び(b)上記化学式(II)で表されるエチレン構造単位65モル%以上99モル%以下、上記化学式(III)で表されるアクリレート構造単位15モル%以下及び上記化学式(V)で表されるアクリルアミド構造単位1モル%以上35モル%以下からなる、線状に不規則に配列した重量平均分子量が1000以上50000以下のカチオン性高分子化合物が挙げられる。これらのカチオン性高分子化合物(2)は、単独で又は混合して用いられる。これら(a)及び(b)のカチオン性高分子化合物(2)を用いれば、インクの滲みがより防止され、アニオン系染料との反応による色調の変化が抑えられる。

【0035】上記(a)のカチオン性高分子化合物(2)は、上記化学式(II)で表されるエチレン構造単位を65モル%以上99モル%以下含有する必要がある。特に65モル%以上80モル%以下含有するのが好ましい。エチレン構造単位の含有量が上記範囲未満であると、吸水性高分子化合物(1)との相溶性が低下してしまうことがある。逆に、含有量が上記範囲を超えると、染料との反応に預かるアクリルアミド構造単位が不足し、染料との反応が得られずに滲み現象を引き起こしてしまうことがある。

【0036】上記(a)のカチオン性高分子化合物(2)は、上記化学式(III)で表されるアクリレート構造単位を15モル%以下含有する必要がある。特に5モル%以上10モル%以下含有するのが好ましい。含有量が上記範囲未満であると、吸水性高分子化合物(1)との相溶性が得られなくなってしまうことがある。逆に、含有量が上記範囲を超えると、カチオン性高分子化合物(2)の製造が困難となってしまうことがある。

【0037】上記(a)のカチオン性高分子化合物(2)は、上記化学式(IV)で表されるアクリルアミド構造単位を1モル%以上35モル%以下含有する必要がある。特に10モル%以上30モル%以下含有するのが好ましい。含有量が上記範囲未満であると、染料との反応当量が不足し、未反応の染料が存在して滲みが発生してしまうことがある。逆に、含有量が上記範囲を超えると、吸水性高分子化合物(1)との相溶性が極端に低下してしまうことがある。

【0038】上記(b)のカチオン性高分子化合物(2)は、上記化学式(II)で表されるエチレン構造単位を65モル%以上99モル%以下含有する必要がある。特に65モル%以上80モル%以下含有するのが好ましい。含有量が上記範囲未満であると、吸水性高分子化合物との相溶性が低下してしまうことがある。逆に、含有量が上記範囲を超えると、染料との反応に預かるアクリルアミド構造単位が不足し、染料との反応が得られずに滲み現象を引き起こしてしまうことがある。

【0039】上記(b)のカチオン性高分子化合物(2)は、上記化学式(III)で表されるアクリレート構造単位を15モル%以下含有する必要がある。特に5モル%以上10モル%以下含有するのが好ましい。含有量が上記範囲未満であると、吸水性高分子化合物(1)との相溶性が得られなくなってしまうことがある。逆に、含有量が上記範囲を超えると、カチオン性高分子化合物(2)の製造が困難となってしまうことがある。

【0040】上記(b)のカチオン性高分子化合物(2)は、上記化学式(V)で表されるアクリルアミド構造単位を1モル%以上35モル%以下含有する必要がある。特に10モル%以上30モル%以下含有するのが好ましい。含有量が上記範囲未満であると、染料との反応当量が不足し、未反応の染料が存在して滲みが発生し

てしまうことがある。逆に、含有量が上記範囲を超えると、吸水性高分子化合物(1)との相溶性が極端に低下してしまうことがある。

【0041】上記(a)及び(b)のカチオン性高分子化合物(2)は、各構造単位が線状に不規則に配列している。これにより熱可塑性が得られ、吸水性高分子化合物(1)の熱可塑性と相まってインク受理層の熱成形が可能となる。また、これらのカチオン性高分子化合物

(2)の重量平均分子量は、1000以上5000以下であり、特に5000以上30000以下とされるのが好ましい。重量平均分子量が上記範囲未満であると、カチオン性高分子化合物(2)がインク受理層の表面にブリードアウトしてしまうことがある。逆に、重量平均分子量が上記範囲を超えると、溶解粘度が上昇して吸水性高分子化合物(1)との混合がしにくくなってしまうことがある。

【0042】本発明のインクジェット記録シートのインク受理層には、カチオン性又はノニオン性の活性剤

(3)が配合されるのが好ましい。これにより、インク受理層の親水性をより増加させるという理由で、インク吸収速度を高めることができ、かつインクの滲みを防止することができる。

【0043】好適に用いられるカチオン性の活性剤

(3)としては、例えば第二級アンモニウム塩型カチオン活性剤、第三級アンモニウム塩型カチオン活性剤、第四級アンモニウム塩型カチオン活性剤等が挙げられる。また、好適に用いられるノニオン性の活性剤(3)としては、アルキルフェノール型ノニオン活性剤、高級アルコール型ノニオン活性剤、高級脂肪酸系ノニオン活性剤、プロロニック型ノニオン活性剤、プロピレングリコール脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0044】カチオン性又はノニオン性の活性剤(3)のインク受理層における配合量は、1重量%以上10重量%以下が好ましく、2重量%以上5重量%以下が特に好ましい。配合量が上記範囲未満であると、インク吸収速度が低下したり、インクの滲みが発生しやすくなりしてしまうことがある。逆に、配合量が上記範囲を超えると、インク受理層の表面にブリードアウトを起こして表面のベタツキが発生してしまうことがある。

【0045】インク受理層の厚みは、インクを吸収できるものであれば特に限定されないが、一般的には10 μ m以上50 μ m以下、特に20 μ m以上30 μ m以下とされる。

【0046】本発明のインクジェット記録シートは、基材層にインク受理層が積層されて構成されている。基材層の材質は特に限定されないが、例えばポリエステル系樹脂、ポリアミド、ポリオレフィンなどの水不溶性のプラスチックからなるフィルムが好適に用いられる。特に、透明性、フィルム硬度及び受理層の密着性に優れる

ポリエステル系樹脂が好ましい。基材層の厚みは特に限定されないが、一般的には50 μ m以上100 μ m以下、特に70 μ m以上100 μ m以下とされる。

【0047】ここで、本発明のインクジェット記録シートの製造方法について説明する。まず吸水性高分子化合物(1)とカチオン性高分子化合物(2)とを既知の方法で熔融・混合し、必要に応じてカチオン性又はノニオン性の活性剤(3)を混合して樹脂組成物を得る。次にこれをペレット化し、さらに熔融してフィルム状に押し出しつつ基材層に積層して、インクジェット記録シートを得る。なお、基材層がプラスチック製である場合は、インク受理層と基材層との両方を押し出しつつ積層するいわゆる共押出により、インクジェット記録シートを製造することもできる。この共押出により、インクジェット記録シートの製造工程を簡略化することができる。

【0048】また、インク受理層に用いられる前述の樹脂組成物を溶解できる溶剤(例えばトルエンとメタノールとの混合溶剤等)にこの樹脂組成物を溶解し、これを基材層に塗工、乾燥することによってもインクジェット記録シートを製造することができる。塗工には、例えばバーコーター、ロールコーター、ブレードコーター、キスコーター等の既知の各種方法を採用することができる。

【0049】前述の押出又は塗工により基材層にインク受理層を積層するに際し、必要に応じ、両層の接着強度を高める等の目的で、基材層表面にプライマー処理を施しても良い。

【0050】このインクジェット記録シートを用いてインクジェット記録を行うと、水性インクがインク受理層に速やかに吸収され、鮮明な像を得ることができる。また、印刷後のインクジェット記録シートが長時間高湿度下で保存された場合でも、インクの滲みが発生しにくい。

【0051】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明の効果を明らかにするが、この実施例の記載に基づいて本発明が限定的に解釈されるものではないことはもちろんである。

【0052】【実施例1】上記式(1)におけるmが52であり、nが14であり、pが160であり、Yがエチル基であり、X¹がエチレングリコール残基であり、R¹がヘキサメチレンジイソシアネート残基である吸水性高分子化合物(1)を用意した。この吸水性高分子化合物(1)では、ポリアルキレンオキシド化合物中の炭素数4以上のアルキレンオキシドが占める率は11重量%であった。また、AX¹Aで表されるポリアルキレングリコール残基の重量平均分子量は20734であった。また、この吸水性高分子化合物(1)の重量平均分子量は156765であった。なお、分子量の測定は、水系GPCを使用し、吸水性高分子化合物(1)を溶解する溶液としてアセトニトリルと水との1:1混

合溶液を使用して、PEO換算で測定した。

【0053】一方、上述の化学式(III)における R^2 が C_2H_5 であり、上記化学式(IV)における R^3 がエチレン基であり、 R^4 、 R^5 および R^6 がメチル基であり、 X^- が $C_2H_5OSO_3^-$ である、上記(a)のカチオン性高分子化合物(2)を用意した。このカチオン性高分子化合物(2)におけるモル分率(NMRによる測定)は、上記化学式(II)で表されるエチレン構造単位が65モル%、上記化学式(III)で表されるアクリレート構造単位が5モル%、そして上記化学式(IV)で表されるアクリルアミド構造単位が30モル%であった。また、このカチオン性高分子化合物(2)の重量平均分子量(GPCによる測定)は、23000であった。

【0054】そして、80重量部の吸水性高分子化合物(1)と、20重量部のカチオン性高分子化合物(2)とを、二軸の押出機を用いて150℃の押出条件で混合し、ペレット化した。次にこれを一軸の押出機を用いて150℃の条件で押し出し、厚みが40 μm のフィルムを作成した。そして、このフィルムとポリエチレンテレフタレートフィルム(厚み100 μm)とを重ね合わせ、160℃の条件でラミネート加工を施して、実施例1のインクジェット記録シートを得た。

【0055】[実施例2]上記式(I)における m が60であり、 n が3であり、 p が150であり、 Y が炭素数12から14の炭化水素基であり、 X^1 がエチレングリコール残基であり、 R^1 がジフェニルメタンジイソシアネート残基である吸水性高分子化合物(1)を用意した。この吸水性高分子化合物(1)では、ポリアルキレンオキシド化合物中の炭素数4以上のアルキレンオキシドが占める率は6重量%であった。また、 AX^1 Aで表されるポリアルキレングリコール残基の重量平均分子量は19968であった。また、この吸水性高分子化合物(1)の実施例1と同様の測定方法における重量平均分子量は、139776であった。

【0056】一方、上記化学式(III)における R^2 が C_2H_5 であり、上記化学式(IV)における R^3 がエチレン基であり、 R^4 及び R^5 がメチル基であり、 R^6 がラウリル基であり、 X^- が塩素イオンである、上記(a)のカチオン性高分子化合物(2)を用意した。このカチオン性高分子化合物(2)におけるモル分率(NMRによる測定)は、上記化学式(II)で表されるエチレン構造単位が70モル%、上記化学式(III)で表されるアクリレート構造単位が10モル%、そして上記化学式(IV)で表されるアクリルアミド構造単位が20モル%であった。また、このカチオン性高分子化合物(2)の重量平均分子量(GPCによる測定)は、23000であった。

【0057】そして、75重量部の吸水性高分子化合物(1)と、25重量部のカチオン性高分子化合物(2)

とを用い、実施例1と同様にして、実施例2のインクジェット記録シートを得た。

【0058】[実施例3]上記式(I)における m が42であり、 n が20であり、 p が168であり、 Y がエチル基であり、 X^1 がエチレングリコール残基であり、 R^1 がヘキサメチレンジイソシアネート残基である吸水性高分子化合物(1)を用意した。この吸水性高分子化合物(1)では、ポリアルキレンオキシド化合物中の炭素数4以上のアルキレンオキシドが占める率は16重量%であった。また、 AX^1 Aで表されるポリアルキレングリコール残基の重量平均分子量は21422であった。また、この吸水性高分子化合物(1)の実施例1と同様の測定方法における重量平均分子量は、136017であった。

【0059】そして、85重量部の吸水性高分子化合物(1)と、15重量部の実施例1と同様のカチオン性高分子化合物(2)とを用い、実施例1と同様にして、実施例3のインクジェット記録シートを得た。

【0060】[実施例4]実施例1で用いた20重量部のカチオン性高分子化合物(2)に代えて、このカチオン性高分子化合物(2)10重量部とカチオン性の活性剤(3)としてのラウリルトリメチルアンモニウムクロライド10重量部とをあらかじめ150℃の熱ロールで混合してペレット化したものを用いた他は実施例1と同様にして、実施例4のインクジェット記録シートを得た。

【0061】[比較例1]実施例1で用いた吸水性高分子化合物(1)を100重量部用い、カチオン性高分子化合物(2)を全く用いなかった他は実施例1と同様にして、比較例1のインクジェット記録シートを得た。

【0062】[比較例2]実施例1で用いた20重量部のカチオン性高分子化合物(2)に代えて、カチオン性の活性剤(3)としてのラウリルトリメチルアンモニウムクロライド20重量部を用いた他は実施例1と同様にして、比較例2のインクジェット記録シートを得た。

【0063】[インク吸収性テスト]インクジェットプリンタ(商品名「エプソンPM750C」及び商品名「キャノンBJC-455J」)を使用して、各実施例及び各比較例のインクジェット記録シートに印刷を施した。印刷終了の1分後に、インク受理層の印字部分を指で3回軽くこすり、インク吸収性を目視で評価した。インク吸収性が非常に良好で印字部分に変化が見られないものを「◎」、良好なものを「○」、やや劣るものを「△」、インクが取れて印字部分が汚れてしまうものを「×」と判定した。この結果が、下記の表1に示されている。

【0064】[インク滲み性テスト]前述と同様に印刷を施したインクジェット記録シートを印刷終了後3時間室温で放置した。そして、温度35℃、湿度90%の恒温恒湿器内に投入し、投入から24時間後及び120時

間後のインクの滲みを目視観察した。滲みが全く見られないものを「1」、極少量の滲みが見られるものを「2」、滲みのはっきりと見られるものを「3」、印字が判別できないほど滲んでいるものを「4」と判定し

た。この結果が、下記の表1に示されている。

【0065】

【表1】

表1 各インクジェット記録シートの評価結果

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
インク吸収性	PM750C	○	○	○	○	△	○
	BIC-455J	◎	◎	◎	◎	○	◎
インク滲み性 (24時間後)	PM750C	1	1	1	1	4	2
	BIC-455J	1	1	1	1	3	2
インク滲み性 (120時間後)	PM750C	2	2	2	2	4	4
	BIC-455J	1	1	1	1	4	3

【0066】表1において、各実施例のインクジェット記録シートは、各比較例のインクジェット記録シートに比べ、インク吸収性とインク滲み性との両方に優れていることが解る。このことより、本発明の優位性が証明された。

【0067】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、インクジェット記録時のインク吸収性を良好とすることができ、また、従来インク受理層に親水性ポリマーを用いた場合に問題とされていたインク滲みを解消することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C08L 75/08

識別記号

FI
B41J 3/04

テームト(参考)

101Y

Fターム(参考) 2C056 FC06
2H086 BA02 BA15 BA17 BA35 BA37
BA41
4F100 AK01A AK25A AK25J AK26A
AK26J AK42B AL05A AT00B
BA02 BA10A BA10B CA18A
EC032 EC052 EH171 EJ192
EJ422 GB90 JA07A JD15A
YY00A
4J002 BB102 CK041 EC066 EF056
EH046 EN136 FD316 GF00
GH02